

ساخت، تعیین مشخصات و ارزیابی عملکرد نانوکاتالیست ZSM-5 در فرایند آبگیری متانول به دی متیل اتر

سیده سمانه حسینی^۱، مجید تقی زاده^۲، علی الیاسی^۳

۱، ۲- دانشگاه صنعتی بابل

۳- سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

دریافت: ۹۱/۰۴/۱۵ پذیرش: ۹۱/۰۶/۳۰

چکیده

در این تحقیق نانو زئولیت ZSM-5 در نسبت مولی Si/Al برابر ۱۲۵ در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد در مدت زمان پیرسازی ۳ ساعت و زمان کریستال سازی ۷۲ ساعت به روش هیدروترمال ساخته شد. ساختار نانوکاتالیست ساخته شده به وسیله آنالیزهای BET، NH₃-TPD، XRD و SEM مورد بررسی قرار گرفت. فعالیت این کاتالیست در فرایند آبگیری از متانول برای تولید دی متیل اتر در یک راکتور بستر ثابت تحت شرایط عملیاتی (دمای ۳۰۰ °C، فشار ۱ atm و دبی خوراک ۰/۵۵ ml/min از متانول خالص) مورد ارزیابی قرار گرفته، که میزان تبدیلی در حدود ۸۰٪ و بازده تولیدی در حدود ۸۶٪ بدست آمد. نانوکاتالیست ساخته شده دارای مساحت سطحی ۳۹۸ m²g⁻¹ و اندازه کریستالی در حدود ۲۲ nm می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: نانوکاتالیست ZSM-5، آبگیری متانول، دی متیل اتر، روش هیدروترمال

۱- مقدمه

در میان همه کاتالیست‌های اسیدی، ZSM-5 با اندازه و تخلخل متوسط کاربرد بیشتری در پتروشیمی دارد. کارایی زئولیت‌ها به عنوان کاتالیست به علت مورفولوژی و خواص ویژه آن از جمله ساختمان کریستالی مشخص، سطح بالا، حفره‌های یکنواخت، پایداری حرارتی بالا و گزینش‌پذیری می‌باشد که منجر به شکل‌گیری کاتالیست مناسب می‌شود [۴ و ۵]. در پالایشگاه‌ها، کاتالیست‌های زئولیتی منابع اصلی بهبود بازده بنزین و اکتان

زئولیت‌ها، آلومینوسیلیکات‌های بلوری و هیدراته فلزات قلیایی و قلیایی خاکی هستند که شبکه‌های سه بعدی متشکل از چهار وجهی‌های [SiO₄]^{۴-} و [AlO₄]^{۴-} دارند. کاربرد این کاتالیست‌ها در کراکینگ کاتالیستی سیال (FCC)، هیدروکراکینگ، گوگرد زدائی از بنزین، ایزومراسیون پارافین سبک، تبدیل متانول به بنزین یا گازوئیل و فرایندهای MTP و DME می‌باشد [۱-۳].

* m_taghizadehfr@yahoo.com

اتیل اورتو سیلیکات، 98 wt %، [TEOS; Si(OC₂H₅)₄، Merck] و محلول تترا پروپیل آمونیوم هیدروکساید [TPAOH; C₁₂H₂₉NO, 40% aqueous solution, Merck] بود. ابتدا منبع آلومینیوم و آب مقطر به محلول تترا پروپیل آمونیوم هیدروکساید ۴۰٪ وزنی اضافه گردید. سپس منبع سیلیس به صورت قطره قطره به مخلوط اضافه شد. این مخلوط در دمای اتاق به مدت ۳ ساعت با سرعت ۳۰۰ rpm همزده شد تا هیدرولیز کامل صورت گیرد. محلول به دست آمده درون اتوکلاو استنلس استیل با روکش تفلونی ریخته شد و به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۱۷۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت. بعد از واکنش هیدروترمال محصول به دست آمده با آب مقطر شستشو داده شد تا pH آن به ۷ رسیده، پس از عمل فیلتراسیون در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. پودر حاصله در دمای ۶۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۰ ساعت با سرعت $\frac{درجه سانتیگراد}{دقیقه} = 5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ کلسینه شد.

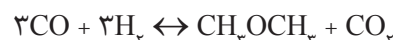
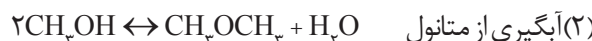
۲-۲- روش‌های تعیین مشخصات

اندازه گیری مساحت سطح، حجم و شعاع متوسط خلل و فرج، و توزیع اندازه حفرات نانوکاتالیست با استفاده از ایزوترم‌های جذب-دفع نیتروژن مایع در دمای ۷۷ K به روش BET توسط دستگاه (Quantachrome, Boynton Beach, NOVA 2000) انجام گردید. فازهای بلوری موجود در توده نانوکاتالیست با استفاده از دستگاه پراش سنج اشعه ایکس (XRD) مدل PW-Philips ۱۸۰۰ شناسایی شد. همچنین میزان اسیدیته آن با استفاده از روش NH_۳-TPD توسط دستگاه PulseChemiSorb (Micromeritics, Norcross, GA) 2705 اندازه‌گیری گردید. اندازه گیری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با یک میکروسکوپ (Philips, Poland) XL30 که در ۱۵ کیلوولت کار می‌کرد، انجام شد.

شکل ۱ الگوی XRD کاتالیست ZSM-5 ساخته شده به روش هیدروترمال با پیک‌هایی در ناحیه $2\theta = 23-25^\circ$ را نشان می‌دهد که

و همچنین تولید روان کننده‌ها و سوخت پاک مانند دی متیل اتر هستند. دی‌متیل‌اتر از نظر خصوصیات فیزیکی شبیه به LPG است [۷-۱۰]. انرژی حرارتی آن بالاست و به واسطه داشتن عدد ستان بالا می‌تواند یک جایگزین مناسب برای سوخت موتورهای دیزل باشد. به دلیل عدم وجود پیوندهای کربن-کربن و نیز دارا بودن محتوی اکسیژن زیاد، انتشار دود و ذرات معلق از آن بسیار کم است. همچنین به دلیل مضرات و اثرات تخریبی ترکیبات کلرو فلوروکربن (CFC) بر لایه ازن، دی‌متیل اتر می‌تواند جایگزین مناسبی به جای این ترکیبات به حساب آمده و به عنوان سوخت پاک برای قرن ۲۱ مطرح شود [۱۱-۱۳].

بطور کلی DME از دو مسیر تولید می‌شود، یکی سنتز متانول و آبگیری از آن (تلفیق واکنش‌های ۱ و ۲) و دیگری سنتز متانول و آبگیری از آن با دخالت واکنش انتقالی آب-گاز (واکنش ۴). تولید دی‌متیل اتر با استفاده از روش دوم معمولاً با سرعت کمتری نسبت به روش اول انجام می‌شود. لذا اغلب روش اول مهم‌تر است [۱۴-۱۶].



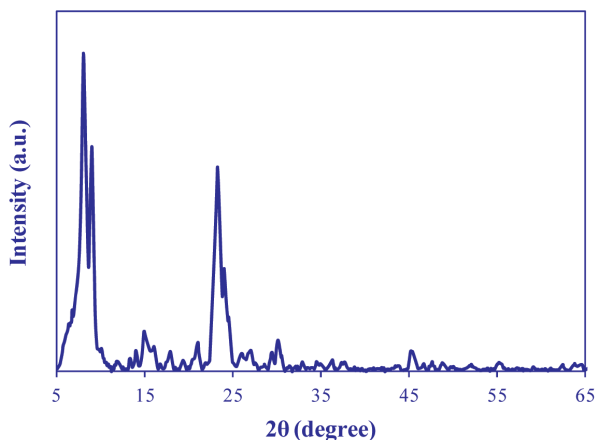
هدف از این مقاله ساخت نانوزئولیت ZSM-5 به روش هیدروترمال و ارزیابی آن در فرایند آبگیری از متانول برای تولید دی‌متیل اتر در یک راکتور بستر ثابت می‌باشد. بعلاوه خواص فیزیکی این کاتالیست توسط آنالیزهای BET، NH_۳-TPD، XRD و SEM مورد شناسایی قرار خواهد گرفت.

۲- آزمایش

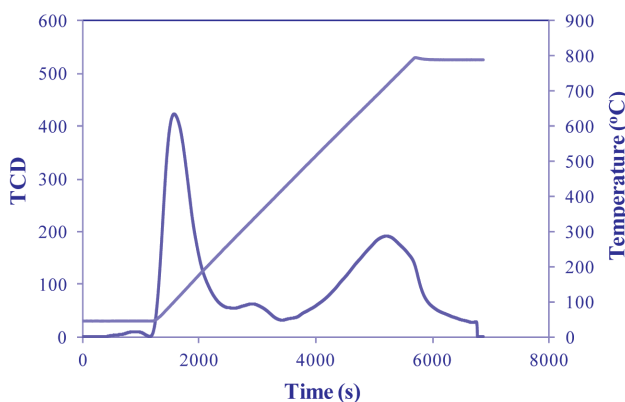
۲-۱- سنتز کاتالیست ZSM-5

مواد شیمیایی اولیه شامل نیترات آلومینیوم [ANN; Al(NO₃)₃·9H₂O, 98.5 wt %, Merck]، تترا

شکل ۳ نتایج آنالیز SEM کاتالیست کلسینه شده که با بزرگنمایی ۵۰۰ nm عکس برداری شده است را نشان می‌دهد. همان طوری که از میکروگراف مشاهده می‌شود کریستال‌های نمونه ساخته شده از پراکندگی خوب برخوردار بوده و مورفولوژی کریستال‌ها منظم است. این نتایج در توافق خوبی با اندازه کریستالی برآورد شده توسط داده‌های XRD می‌باشد.



شکل ۱: الگوی XRD نانوکاتالیست ساخته شده.



شکل ۲: نمودار TPD-NH_۳ نانوکاتالیست ساخته شده.

مطابق با پیک‌های استاندارد ZSM-5 (JCPDS No. 42-24) است. مقایسه داده‌های پراش سنجی اشعه ایکس نمونه زئولیت ساخته شده، حضور فاز کریستالی ZSM-5 را در ساختار بلورین آن نشان می‌دهد. برای محاسبه متوسط اندازه کریستالی ذرات (nm) از معادله دبای-شرر استفاده می‌شود که به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

که در آن λ طول موج پرتو ایکس و D متوسط ابعاد کریستال‌ها و یا ضخامت کریستال در جهت عمود بر صفحه پراش می‌باشد. k ثابت معادله است که به سیستم کریستالی و همچنین انتخاب پهنای انتگرالی و یا پهنای نصف ارتفاع ماکزیمم (FWHM) بستگی دارد و تقریباً برابر ۰٫۹ است. β پهنای زاویه یا نصف عرض خط انکسار در نصف شدت پیک ماکزیمم (FWHM) است که برحسب رادیان محاسبه می‌شود. θ زاویه مربوط به پیک و برحسب درجه می‌باشد. رسم نمودارهای XRD با استفاده از تشعشع Cu K α در $80^\circ < \theta < 3^\circ$ و گام ۰٫۰۱ مجهز به سیستم کامپیوتری به طور خودکار صورت گرفته است.

جدول ۱ نتایج مربوط به مساحت سطح، حجم، شعاع متوسط حفرات، اسیدیته و اندازه کریستالی نمونه زئولیت ساخته شده را نشان می‌دهد.

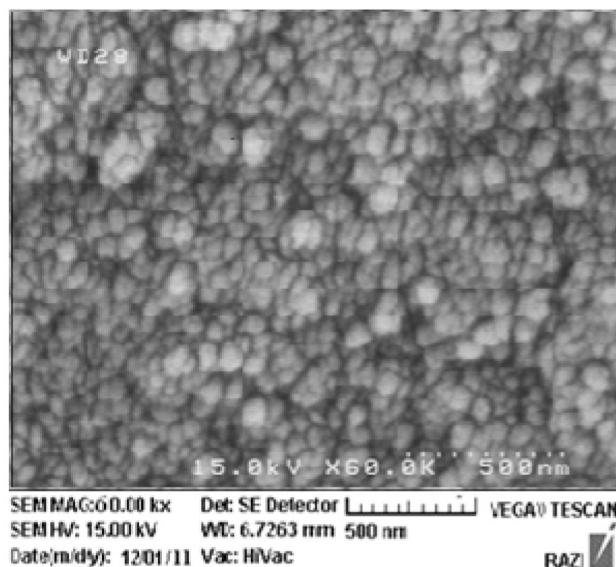
شکل ۲ منحنی NH_۳-TPD نانوکاتالیست ساخته شده با سه پیک دفع آمونیاک در محدوده‌های دمایی ۲۴۰-۹۰، ۴۳۰-۲۴۰ و ۲۴۰-۸۰۰°C را نشان می‌دهد که بیانگر چگونگی توزیع مکان‌های فعال اسیدی است. بسیاری از محققان ادعا کرده‌اند که مکان‌های اسیدی ضعیف یا متوسط که در منحنی‌های NH_۳-TPD در محدوده دمایی ۳۰۰-۴۰۰°C ظاهر می‌شوند می‌توانند در فرآیند آگیری متانول شرکت می‌نمایند و مکان‌های اسیدی قوی مسئولیت تشکیل هیدروکربن‌ها را به عهده دارند.

جدول ۱: مشخصات فیزیکی نانوکاتالیست ساخته شده

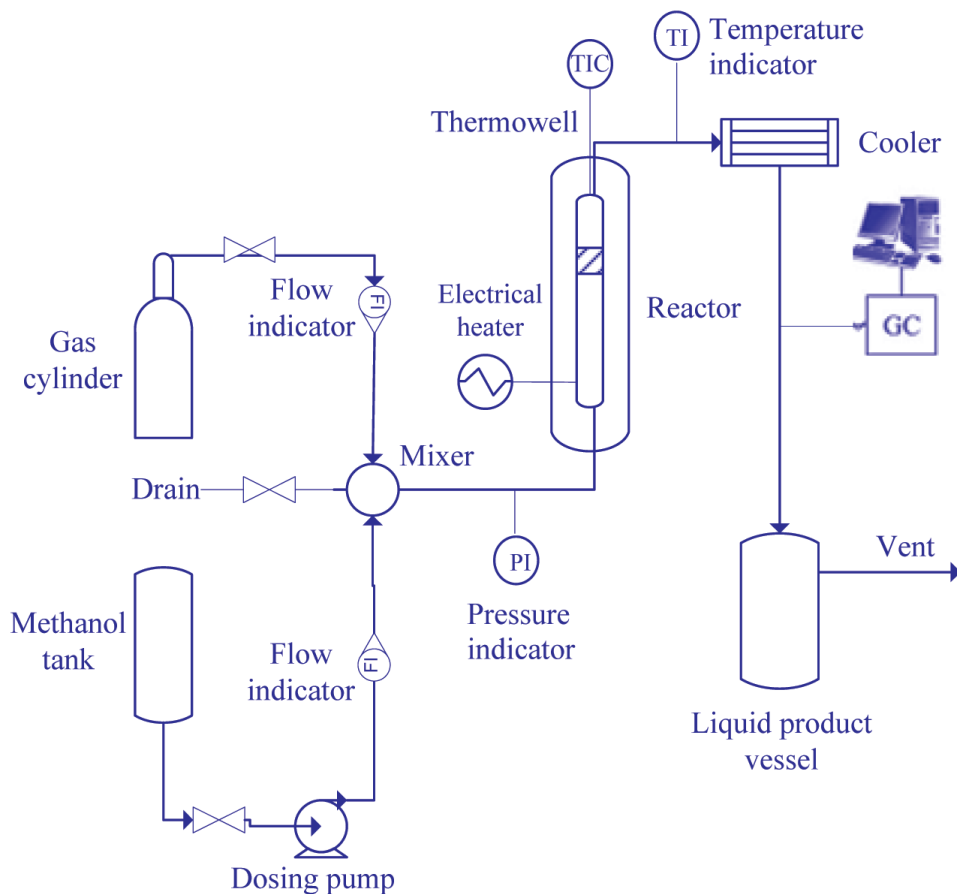
مساحت سطح کاتالیست (m ^۲ /g)	حجم حفرات (cm ^۳ /g)	قطر متوسط حفرات (nm)	اسیدیته کل (mmol/g _{dry sample})	اندازه کریستال (nm)
۳۹۸/۲	۰/۲۶	۲/۶	۰/۴۳۹	۲۲/۵

۳-آزمون راکتوری

یکی از مهمترین معیارهای انتخاب کاتالیست مناسب، میزان فعالیت، بازده و پایداری آن در یک واکنش خاص است. جهت ارزیابی عملکرد راکتوری کاتالیست ساخته شده، واکنش آبگیری از متانول در فاز بخار در یک راکتور بستر ثابت انجام گردید. شکل ۴ شمایی از سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده را نشان می‌دهد. متانول خالص از یک مخزن تغذیه توسط یک دوزینگ پمپ (سری LMI Milton Roy) منتقل شده، جریان ورودی به طور مداوم در دمای بالای 300°C نگهداری می‌شود، تا متانول در فاز گاز باقی بماند. واکنش آبگیری از متانول در یک راکتور بستر ثابت از جنس فولاد ضد زنگ (به طول ۹۰۰ میلی‌متر و قطر ۱۳ میلی‌متر) انجام شد. بدین منظور حدود ۱ گرم از نمونه کاتالیست ساخته شده در راکتور بارگذاری شده، تحت شرایط عملیاتی ثابت



شکل ۳: تصویر SEM نانوکاتالیست ساخته شده



شکل ۴: شمایی از سیستم آزمایشگاهی مورد استفاده.

جدول ۲: فعالیت نانوکاتالیست ساخته شده در شرایط عملیاتی (دمای 300°C ، فشار 1 atm و دبی خوراک $0/55\text{ ml/min}$)

میزان تبدیل (%)	گزینش پذیری DME (%)	بهره DME (%)
۷۹/۶۹	۹۹/۸۱	۸۵/۸۳

نتایج آنالیز XRD نشان داد که فاز کریستالی اصلی در ساختار بلورین تشکیل گردید. همان طور که در نمودارهای XRD قابل رویت است پیک‌ها نسبتاً پهن بوده و این نشان دهنده تشکیل فازهای مورد نظر، ریز و یکنواخت بودن اندازه کریستال ذرات است که تصاویر حاصله SEM شاهدهی بر این موضوع می‌باشد. آنالیز BET اندازه کریستال به دست آمده از طریق معادله دبای-شرر را تأیید می‌کند. همچنین نتایج حاصل از BET و $\text{NH}_3\text{-TPD}$ ، وجود حجم حفرات و مساحت سطح و اسیدیته مناسب را برای فرایند آبیگری از متانول نشان می‌دهد.

نتایج آزمون راکتوری نشان داد که نمونه نانوزئولیت ساخته شده، کاتالیست مناسبی برای فرایند آبیگری متانول در محدوده شرایط عملیاتی انجام شده در این تحقیق بوده و دارای درصد تبدیل، گزینش پذیری و راندمان تولید بالایی می‌باشد.

دمای 300°C ، فشار 1 atm و دبی خوراک $0/55\text{ ml/min}$ از متانول خالص با $(\text{WHSV} = 26,07\text{ h}^{-1})$ قرار گرفته و آزمون راکتوری برای مدت زمان حدود ۵ ساعت انجام شد. جریان گاز خروجی از راکتور برای آنالیز آنالین به دستگاه کروماتوگراف گازی (مدل Varian CP-3800) فرستاده شده و پس از آن نتایج حاصل از عملکرد واکنش، از جمله میزان تبدیل متانول، گزینش پذیری و بهره DME محاسبه گردید.

جدول ۲ نتایج مربوط به این آزمون را نشان می‌دهد. مطالعات نشان داد که میزان تبدیل متانول رابطه مستقیم با میزان اسیدیته کاتالیست دارد. این امر این حقیقت را نشان می‌دهد که بهترین کاتالیست برای فرایند آبیگری متانول، کاتالیستی است که تعداد بیشتری مکان‌های فعال اسیدی با اسیدیته ضعیف و متوسط داشته باشد.

۵- قدردانی و تشکر

از شرکت ملی پالایش و پخش ایران به خاطر حمایت مالی از این پروژه تشکر می‌گردد.

۴- نتیجه‌گیری

نانو زئولیت ZSM-5 در نسبت مولی Si/Al برابر ۱۲۵ در دمای 170°C درجه سانتیگراد به روش هیدروترمال ساخته شد.

منابع

1. W. Panpa, S. Jinawath, Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash, Appl Catal, B, 90 (2009), pp. 389–394.
2. N. Viswanadham, R. Kamble, M. Singh, M. Kumar, G. Murali Dhar, Catalytic properties of nano-sized ZSM-5 aggregates, Catal Today, 141 (2009), pp. 182–186.
3. A. A. Ismail, R. M. Mohamed, O. A. Fouad, I. A. Ibrahim, Synthesis of nanosized ZSM-5 using different alumina sources, Cryst Res Technol, 41 (2006), pp. 145–149.
4. R. Van Grieken, J. L. Sotelo, J. M. Menendez, J. A. Melero, Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5, Microporous Mesoporous Mater, 39 (2000), pp. 135–147.
5. N. Venkatathri, A novel route to synthesis aluminum silicate hollow spheres having ZSM-5 structure in absence of template, Mater Lett, 62 (2008), pp. 462–465.
6. Y. Cheng, L. J. Wang, J. S. Li, Y. C. Yang, X. Y. Sun, Preparation and characterization of nanosized ZSM-5 zeolites in the absence of organic template, Mater Lett, 59 (2005), pp. 3427–3430.

7. S. Hassanpour, F. Yaripour, M. Taghizadeh, Performance of modified H-ZSM-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether, *Fuel Process Technol*, 91 (2010), pp. 1212–1221.
8. W. Zhiliang, W. J. Fu, R. Fei, H. Minghan, J. Yong, Thermodynamics of the Single-Step Synthesis of Dimethyl Ether from Syngas, *Tsinhua Sci Technol*, 9 (2004), pp. 168–176.
9. S. B. Lee, W. Cho, D. K. Park, E. S. Yoon, Simulation of fixed bed reactor for dimethyl ether synthesis, *Korean J Chem Eng*, 23 (2006), pp. 522–530.
10. Y. D. Yoo, S. J. Lee, Y. Yun, Synthesis of dimethyl ether from syngas obtained by coal gasification, *Korean J Chem Eng*, 24 (2007), pp. 350–353.
11. C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, T. V. W. Janssens, H. J. Jakobsen, J. Skibsted, Zeolites by confined space synthesis- characterization of the acid sites in nanosized ZSM-5 by ammonia desorption and $^{27}\text{Al}/^{29}\text{Si}$ -MAS NMR spectroscopy, *Microporous Mesoporous Mater*, 39 (2000), pp. 393–401.
12. L. Teng, Attrition resistant catalyst for dimethyl ether synthesis in fluidized-bed reactor, *Teng 1288 / J Zhejiang Univ Sci A*, 9 (2008), pp. 1288–1295.
13. Y. Luan, Hengyong Xu , Chunying Yu , Wenzhao Li , Shoufu Hou, Effects and control of steam in the systems of methanol and DME synthesis from syngas over Cu-based catalysts, *Catal Lett*, 125 (2008), pp. 271–276.
14. G.R. Moradi, J. Ahmadpour, F. Yaripour, Systematic investigation of the effects of operating conditions on the liquid-phase dimethyl ether (LPDME) process, *Energy Fuels*, 22 (2008), pp. 3587–3593.
15. S.H. Ahn, S. H. Kim, K. B. Jung , H.S. Hahm, Effect of pressure on direct synthesis of DME from syngas over metal-pillared ilerites and metal/metal-pillared ilerites, *Korean J Chem Eng*, 25(2008), pp. 466–470.
16. G.R. Moradi, R. Ghanei , F. Yaripour, Comparison of the performance of different hybrid catalysts for direct synthesis of dimethyl ether from synthesis gas, *React Kinet Catal Lett*, 92(2007), pp. 137–145.